

Wykład 6

Na przykładzie obliczeń temperaturowych zależności drugiego momentu linii absorpcji NMR oraz czasów relaksacji spin-sieć rozważmy obliczenia niektórych NMR parametrów, które potrzebują wiedzy funkcji autokorelacji $\overline{A(t'')A(t')}$.

6.1. Temperaturowa zależność drugiego momentu linii absorpcji NMR

Drugi centralny moment linii absorpcji NMR $f(\omega)$ określa wzór

$$M_2 = \frac{\int_0^{\infty} (\omega - \omega_0)^2 f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega}, \quad (6.1)$$

gdzie ω_0 - pierwszy moment linii absorpcji NMR $f(\omega)$

$$\omega_0 = \frac{\int_0^{\infty} \omega f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega}. \quad (6.2)$$

W przypadku układów spinowych z oddziaływaniami dipolowymi pierwszy moment funkcji $f(\omega)$ pokrywa się z częstością Larmora $\omega_0 = \gamma B_0$.

Zadanie: Udowodnić, że w przypadku układów spinowych z oddziaływaniami dipolowymi nieparzyste centralne momenty linii absorpcji NMR są równe zero.

Z podstaw teorii NMR wynika, że drugi moment widma NMR musi być niezależny od temperatury. W rzeczywistości doświadczalnie mierzony drugi moment widma NMR ciał stałych z wewnętrzną ruchliwością zależy od temperatury i badanie właśnie temperaturowej zależności M_2 jest jedną z podstawowych metod badania wewnętrznych ruchów w ciałach stałych. Ta sprzeczność teorii i eksperymentu została wyjaśniona natychmiast po odkryciu NMR i obserwowana doświadczalnie temperaturowa zależność M_2 jest związana z tym, że w ciałach stałych z wewnętrzną ruchliwością zachodzi zawężenie rejestrowanego doświadczalnie widma NMR, wskutek czego intensywność centralnej części widma rośnie i linia staje się zawężoną. Oprócz tego procesu istnieje dodatkowe przekształcenia widma związane z tym, że część widma zostaje „rozsmarowana” po skrzydłach widma i „gubi się” w szumach, które zawsze rejestrują się razem z widmem NMR. Doświadczalnie mierzona wielkość M_2 liczy się stosując wzór (6.1), w której jednak całkowanie wykonuje się w

zakresie częstości znajdujących się około ω_0 . A zatem, ponieważ część widma NMR nie rejestruje się (jest nie widoczna w szumach), doświadczalna wartość M_2 widma NMR w ciałach stałych z wewnętrzną ruchliwością będzie mniejszą od wartości M_2 , odpowiadającej „sztywnej” sieci. Efekt zawężenia widma NMR następuje w zakresie temperatur dla których częstość korelacji termicznych ruchów jąder jest rzędu $\sqrt{M_2}$.

W klasycznej pracy Bloembergena- Purcella-Pounda (BPP) zaproponowano opisywać temperaturową zależność drugiego momentu wzorem

$$M_2(T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\delta\omega}^{\delta\omega} J_0(\omega) d\omega \quad (6.3)$$

Tu $\delta\omega = \alpha \sqrt{M_2}$, gdzie M_2 - drugi moment widma NMR „sztywnej” sieci, a parametr $\alpha \approx 1$.

W równaniu (6.3) funkcję gęstości spektralnej $J_0(\omega)$ określa wzór

$$J_0(\omega) = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} h(|t|) \cdot \exp(i\omega t) dt \quad (6.4)$$

gdzie $h(|t|)$ funkcja autokorelacji, dla której, w przypadku układów jądrowych z oddziaływaniami dipol-dipolowymi, otrzymaliśmy na Wykładzie 5 analityczne wzory.

Zgodnie z rozważaniami przeprowadzonymi na Wykładzie 5 w przypadku istnienia w ciele stałym kilku niezależnych rodzajów ruchów termicznych funkcja autokorelacji $h(t)$ ($t > 0$) może być zapisana w postaci

$$h(t) = C_0 + \sum_{i=1}^n C_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ci}}\right) \quad (6.5)$$

Wstawiając (6.5) do wzoru (6.4) otrzymujemy:

$$J_0(\omega) = C_0 \cdot \delta(0) + 2 \sum_{i=1}^n C_i \cdot \frac{\tau_{ci}}{1 + (\omega \tau_{ci})^2} \quad (6.6)$$

Ponieważ

$$\int_{-\beta}^{\beta} \frac{\tau}{1 + (\omega \tau)^2} d\omega = 2 \cdot \text{arctg}(\beta \tau) \quad (6.7)$$

to po podstawieniu (6.7) do wzoru (6.3) otrzymujemy ostatecznie

$$M_2(T) = C_0 + \frac{2}{\pi} \sum_{i=1}^n C_i \cdot \arctg(\delta \omega \tau_{ci}) . \quad (6.8)$$

Zastosujemy teraz (6.8) i rozważmy temperaturowe zależności $M_2(T)$ dla dwóch przypadków: a) w kryształach istnieje tylko jeden rodzaj molekularnej ruchliwości z czasem korelacji τ_c i b) w kryształach istnieją dwa różnych rodzaje molekularnej ruchliwości z czasami korelacji τ_{c1} i τ_{c2} .

Zgodnie z rozważaniami przedstawionymi na wykładzie 5 w przypadku istnienia w ciele stałym jednego rodzaju ruchu cieplnego jąder ($n = 1$)

$$h(t) = \overline{M_2} + (M_2 - \overline{M_2}) \cdot e^{-t/\tau_c} , \quad (6.9)$$

gdzie

$$M_2 = K \sum_{i,j} (\overline{a_{ij}^2}) \quad \text{i} \quad \overline{M_2} = K \sum_{i,j} (\overline{a_{ij}})^2 . \quad (6.10)$$

Biorąc pod uwagę wzór (6.9) ze wzoru (6.4) znajdujemy

$$J_0(\omega) = \overline{M_2} \delta(0) + (M_2 - \overline{M_2}) \cdot \frac{2\tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} , \quad (6.11)$$

skąd

$$M_2(T) = \overline{M_2} + \frac{2}{\pi} (M_2 - \overline{M_2}) \cdot \arctg(\delta \omega \tau_{ci}) . \quad (6.12)$$

Ze wzoru (6.12) wynika, że gdy $\tau_c \rightarrow \infty$, co odpowiada przypadkowi braku ruchu cieplnych jąder w sieci krystalicznej, mamy

$$M_2(T) = M_2 \quad (6.13)$$

A zatem M_2 jest drugim momentem widma NMR „sztywnej” sieci krystalicznej. Pojęcie „sztywnej” sieci krystalicznej jest pojęciem względnym. Będziemy nazywać sieć krystaliczną siecią „sztywną” jeżeli częstość ruchu grup molekularnych spełnia warunek:

$$\omega_c = 2\pi / \tau_c \ll \sqrt{M_2} .$$

Z drugiej strony gdy $\tau_c \rightarrow 0$ (wysokie temperatury – szybkie ruchy molekularne), ze wzoru (6.12) znajdujemy

$$M_2(T) = \overline{M_2} . \quad (6.14)$$

A zatem $\overline{M_2}$ jest drugim momentem widma NMR zwężonego wskutek istnienia w ciele stałym losowych ruchów cieplnych jąder magnetycznych.

Biorąc pod uwagę zależność $\arctg(x)$ od x , ze wzoru, (6.12) wynika, że przejście od widma NMR sieci „sztywnej” do widma NMR zwężonego następuje, gdy $\omega_c = 2\pi / \tau_c \cong \sqrt{\overline{M_2}}$.

W przypadku istnienia w ciele stałym dwóch rodzajów ruchu cieplnego jąder ($n = 2$) funkcja autokorelacji $h(t)$ ma postać

$$h(t) = \langle M_2 \rangle + (\overline{\overline{M_2}} - \langle M_2 \rangle) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{c_1}}\right) + (\overline{M_2} - \langle M_2 \rangle) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{c_2}}\right) + (M_2 + \langle M_2 \rangle - \overline{M_2} - \overline{\overline{M_2}}) \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_{c_{11}}} + \frac{1}{\tau_{c_2}}\right)t\right], \quad (6.15)$$

gdzie $\tau_{c_3}^{-1} = \tau_{c_1}^{-1} + \tau_{c_2}^{-1}$;

$$M_2 = K \sum_{i,j} a_{ij}^2(\Omega_{s_m}) \quad (6.16a)$$

- drugi moment widma NMR „sztywnej” sieci krystalicznej;

$$\overline{M_2} = K \sum_{i,j} \left[\frac{1}{n_1} \sum_{s_m=1}^{n_1} a_{ij}(\Omega_{s_m}) \right]^2 \equiv K \sum_{i,j} \overline{(a_{ij})^2} \quad (6.16b)$$

- drugi moment zwężonego widma, wskutek pierwszego dynamicznego procesu (na przykład wskutek reorientacji molekuly dookoła osi symetrii molekuly), widma NMR;

$$\overline{\overline{M_2}} = W \sum_{i,j} \left[\frac{1}{n_2} \sum_m a_{ij}(\Omega_{s_m}) \right]^2 \equiv W \sum_{i,j} \overline{\overline{(a_{ij})^2}} \quad (6.16c)$$

- drugi moment zwężonego, wskutek drugiego dynamicznego procesu (na przykład wskutek dyfuzji molekuly jako całości), widma NMR;

$$\langle M_2 \rangle = K \sum_{i,j} \left[\frac{1}{n_2} \sum_m \frac{1}{n_1} \sum_{s_m} a_{ij}(\Omega_{s_m}) \right]^2 = K \sum_{i,j} \langle a_{ij} \rangle^2 \quad (6.16d)$$

- drugi moment zwężonego, wskutek pierwszego i drugiego dynamicznego procesu, widma NMR.

Wykorzystując wzory (6.15) otrzymujemy ze wzoru (6.4)

$$J_0(\omega) = \langle M_2 \rangle \cdot \delta(0) + (\overline{\overline{M_2}} - \langle M_2 \rangle) \cdot \frac{2\tau_{c_1}}{1 + (\omega \tau_{c_1})^2} +$$

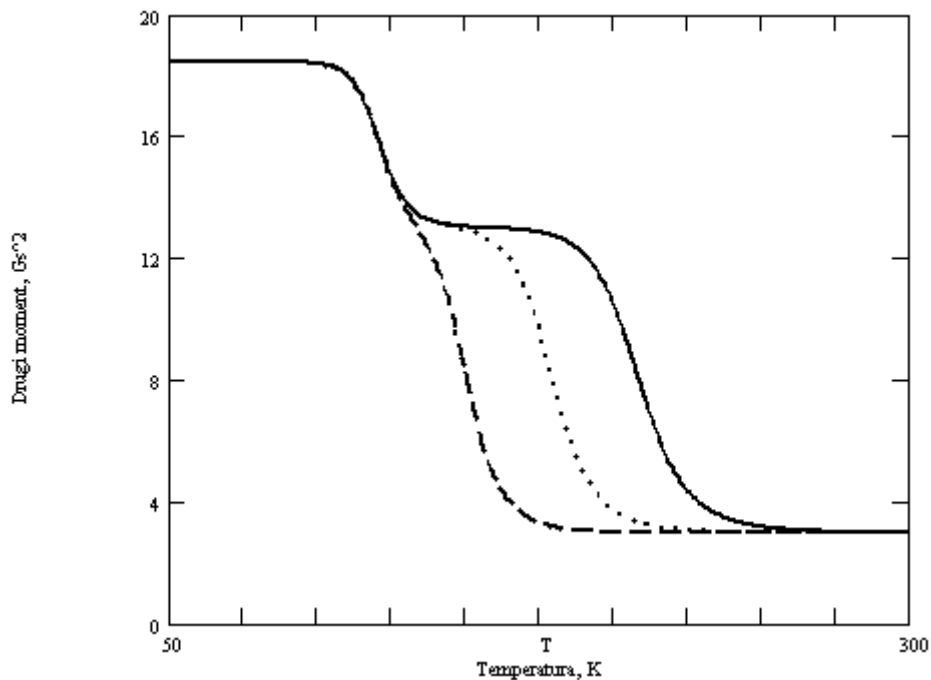
$$+ (\overline{M_2} - \langle M_2 \rangle) \cdot \frac{2\tau_{c_2}}{1 + (\omega \tau_{c_2})^2} + (M_2 + \langle M_2 \rangle - \overline{M_2} - \overline{\overline{M_2}}) \cdot \frac{2\tau_{c_3}}{1 + (\omega \tau_{c_3})^2}$$
(6.17)

skąd

$$M_2(T) = \langle M_2 \rangle + \frac{2}{\pi} (\overline{\overline{M_2}} - \langle M_2 \rangle) \cdot \arctg(\delta\omega \cdot \tau_{c_1}) + \frac{2}{\pi} (\overline{M_2} - \langle M_2 \rangle) \cdot \arctg(\delta\omega \cdot \tau_{c_2}) +$$

$$+ \frac{2}{\pi} (M_2 + \langle M_2 \rangle - \overline{M_2} - \overline{\overline{M_2}}) \cdot \arctg(\delta\omega \cdot \tau_{c_3})$$
(6.18)

Na rysunku 6.1 są przedstawione temperaturowe zależności drugiego momentu widma NMR w przypadku istnienia w ciele stałym dwóch losowych rodzajów ruchów termicznych jąder magnetycznych.



Rys.6.1. Temperaturowe zależności drugiego momentu linii absorpcji NMR w przypadku istnienia w ciele stałym dwóch rodzajów ruchów molekularnych

Wykresy przedstawione na rys.6.1 są otrzymane dla następujących parametrów: $M_2 = 18,47$ G^2 , $\langle M_2 \rangle_1 = 13 G^2$, $\langle M_2 \rangle_2 = 5,54 G^2$, $\langle M_2 \rangle_{12} = 3 G^2$; $\delta\omega = 2\pi \sqrt{M_2}$; $\tau_{c_1} = 10^{-14}$.

$\exp(20,8kJ/mol)$ s. Dla linii kreskowanej $-\tau_{c2} = 10^{-14} \cdot \exp(25,8kJ/mol)$ s; dla linii wypunktowanej $-\tau_{c2} = 10^{-14} \cdot \exp(30,8kJ/mol)$ s; dla linii ciągłej $-\tau_{c2} = 10^{-14} \cdot \exp(35,8kJ/mol)$ s.

Z wykresów przedstawionych na rys.6.1 wynika, że dodatkowe, w porównaniu z przypadkiem jednego rodzaju ruchu, plato w środkowej części zależności temperaturowej drugiego momentu obserwują się jawnie tylko wtedy, gdy bariery potencjalne różnych rodzajów ruchu różnią się od siebie o $\sim 10 \div 15\%$. W przeciwnym przypadku rejestruje się tylko poszerzenie interwału temperaturowego, w którym zachodzą zmiany temperaturowe drugiego momentu.

Zadanie. Wyprowadzić wzór (6.15).

6.2. Temperaturowe zależności czasów relaksacji spin-sieć

W ciałach stałych z dipolowymi oddziaływaniami prędkości relaksacji spin-sieć w laboratoryjnym (T_1^{-1}) i w wirującym układzie odniesienia ($T_{1\rho}^{-1}$) określają wzory

$$T_1^{-1} = J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0) , \quad (6.19)$$

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{4} [J_0(2\omega_1) + 10 \cdot J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)] . \quad (6.20)$$

gdzie $\omega_0 = \gamma B_0$ - częstość Larmora jąder, $\omega_1 = \gamma B_1$ - amplituda pola radiowego w jednostkach częstości kątowej. Funkcje gęstości spektralnej $J_1(\omega)$ i $J_2(\omega)$ wyrażają formuły

$$J_1(\omega) = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} g(|t|) \cdot \exp(i\omega t) dt , \quad (6.21)$$

$$J_2(\omega) = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} j(|t|) \cdot \exp(i\omega t) dt , \quad (6.22)$$

w których funkcje autokorelacji $g(t)$ i $j(t)$ ($t > 0$) są zdefiniowane wzorami

$$g(t) = K \sum_{i,j} \overline{c_{ij}(t)c_{ij}(0)} , \quad (6.23)$$

$$j(t) = K \sum_{i,j} \overline{d_{ij}(t)d_{ij}(0)} , \quad (6.24)$$

gdzie

$$c_{ij}(t) = 2R_{ij}^{-3}(t) \sin\theta_{ij}(t) \cos\theta_{ij}(t) \exp(-i\phi_{ij}(t)) , \quad (6.25)$$

$$d_{ij}(t) = 2R_{ij}^{-3}(t) \sin^2 \theta_{ij}(t) \exp(-i2\varphi_{ij}(t)) . \quad (6.26)$$

Wielkości R_{ij} , θ_{ij} i φ_{ij} we wzorach (6.25) i (6.26) są sferyczne współrzędne wektora \vec{R}_{ij} łączącego parę jąder i - j w laboratoryjnym układzie odniesienia.

Wyprowadzenie wzorów (6.19) i (6.20) przedstawimy w kolejnych wykładach, związanych z rozważaniem procesów relaksacji w NMR ciał stałych.

W NMR ciała stałego często są wykorzystywane w badaniach próbki w postaci polikryształów. Głównie jest to związane z tym, że w NMR rozmiary badanej próbki muszą zwykle być nie mniej niż $0.5\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.5\text{cm}$, czyli być znacznie większe od rozmiarów próbek wykorzystywanych w badaniach rentgenowskich. Jednak wyhodowanie takich dość dużych monokryształów czasami jest prosto nie możliwe. Oprócz tego zorientowanie kryształów (wyznaczenie jego elementów symetrii i szlifowanie kryształów) wymagają specjalnych urządzeń i potrzebuje dość dużo czasu.

Dla tego, żeby otrzymać wzory na T_1^{-1} i $T_{1\rho}^{-1}$ słuszne w przypadku próbki polikrystalicznej (proszku) musimy uśrednić funkcje gęstości spektralnej $J_0(\omega)$, $J_1(\omega)$ i $J_2(\omega)$ po wszystkich możliwych orientacjach kryształitów w próbce. Udowodniono, że takie uśrednienie daje następujące relacje między funkcjami gęstości spektralnej $J_0(\omega)$, $J_1(\omega)$ i $J_2(\omega)$

$$J_0(\omega) : J_1(\omega) : J_2(\omega) = 6 : 1 : 4 . \quad (6.27)$$

Korzystając ze wzoru (6.27) otrzymujemy następujące wzory na T_1^{-1} i $T_{1\rho}^{-1}$ dla polikrystalicznej próbki

$$T_1^{-1} = \frac{1}{3}[J_0(\omega_0) + 4J_0(2\omega_0)] , \quad (6.28)$$

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{1}{6}[3J_0(2\omega_1) + 5 \cdot J_0(\omega_0) + 2J_0(2\omega_0)] . \quad (6.29)$$

Równania (6.28) i (6.29) zawierają tylko funkcję gęstości spektralnej $J_0(\omega)$, określonej wzorem (6.4) a to daje możliwość natychmiast otrzymać wzory na T_1^{-1} i $T_{1\rho}^{-1}$ dla polikrystalicznej próbki zawierającej kilku rodzajów ruchów molekularnych. Wstawiając (6.6) do wzorów (6.28) i (6.29) znajdujemy

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^n C_i \cdot \left[\frac{\tau_{ci}}{1 + (\omega_0 \tau_{ci})^2} + \frac{4\tau_{ci}}{1 + (2\omega_0 \tau_{ci})^2} \right], \quad (6.30)$$

$$T_{1p}^{-1} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n C_i \cdot \left[\frac{3\tau_{ci}}{1 + (2\omega_1 \tau_{ci})^2} + \frac{5\tau_{ci}}{1 + (\omega_0 \tau_{ci})^2} + \frac{2\tau_{ci}}{1 + (2\omega_0 \tau_{ci})^2} \right]. \quad (6.31)$$

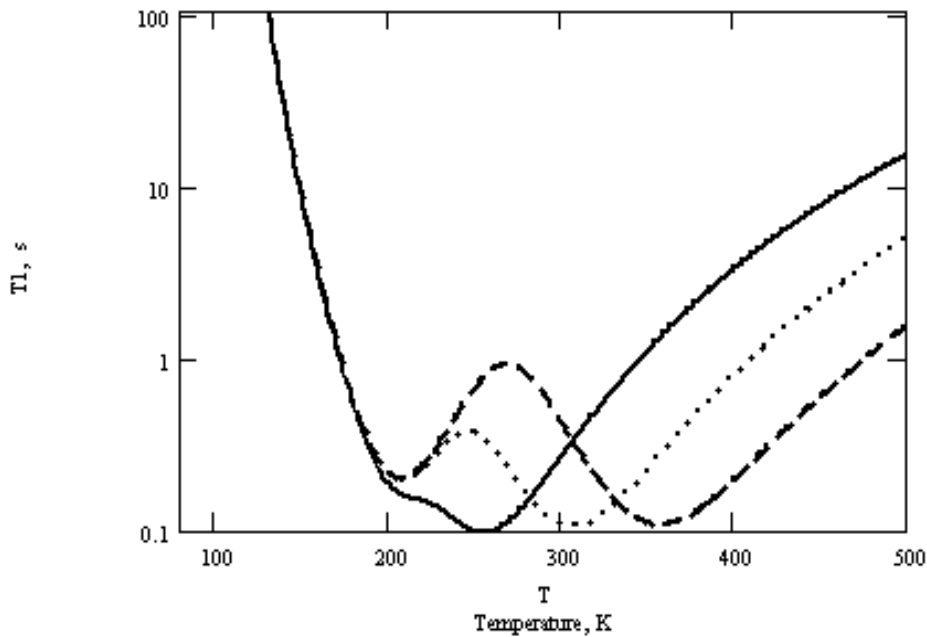
W przypadku istnienia w ciele stałym jednego rodzaju ruchu cieplnego jąder ($n = 1$) ze wzoru (6.9) mamy

$$C_1 \equiv \Delta M_2 = (M_2 - \overline{M_2}),, \quad (6.32)$$

a zatem

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 \cdot \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right], \quad (6.33)$$

$$T_{1p}^{-1} = \frac{1}{3} \Delta M_2 \cdot \left[\frac{3\tau_c}{1 + (2\omega_1 \tau_c)^2} + \frac{5\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right]. \quad (6.34)$$



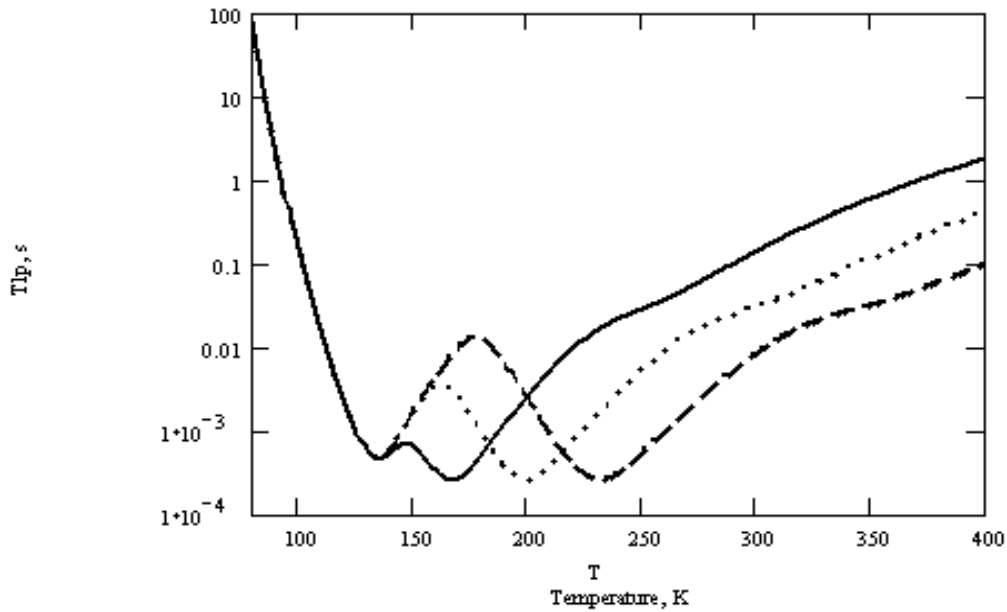
Rys.6.2. Temperaturowe zależności czasu relaksacji T_1 w przypadku istnienia w ciele stałym dwóch rodzajów ruchów termicznych

W przypadku istnienia w ciele stałym dwóch rodzajów ruchu cieplnego jąder ($n = 2$), biorąc pod uwagę wzór (6.17), otrzymujemy

$$\begin{aligned}
T_1^{-1} = & \frac{1}{3}(\overline{\overline{M_2}} - \langle M_2 \rangle) \cdot \left[\frac{\tau_{c1}}{1 + (\omega_0 \tau_{c1})^2} + \frac{4\tau_{c1}}{1 + (2\omega_0 \tau_{c1})^2} \right] \\
& + \frac{1}{3}(\overline{M_2} - \langle M_2 \rangle) \cdot \left[\frac{\tau_{c2}}{1 + (\omega_0 \tau_{c2})^2} + \frac{4\tau_{c2}}{1 + (2\omega_0 \tau_{c2})^2} \right] , \\
& + \frac{1}{3}(M_2 + \langle M_2 \rangle - \overline{M_2} - \overline{\overline{M_2}}) \cdot \left[\frac{\tau_{c3}}{1 + (\omega_0 \tau_{c3})^2} + \frac{4\tau_{c3}}{1 + (2\omega_0 \tau_{c3})^2} \right]
\end{aligned} \tag{6.35}$$

$$\begin{aligned}
T_{1\rho}^{-1} = & \frac{1}{6}(\overline{\overline{M_2}} - \langle M_2 \rangle) \cdot \left[\frac{3\tau_{c1}}{1 + (2\omega_1 \tau_{c1})^2} + \frac{5\tau_{c1}}{1 + (\omega_0 \tau_{c1})^2} + \frac{4\tau_{c1}}{1 + (2\omega_0 \tau_{c1})^2} \right] \\
& + \frac{1}{6}(\overline{M_2} - \langle M_2 \rangle) \cdot \left[\frac{3\tau_{c2}}{1 + (2\omega_1 \tau_{c2})^2} + \frac{5\tau_{c2}}{1 + (\omega_0 \tau_{c2})^2} + \frac{4\tau_{c2}}{1 + (2\omega_0 \tau_{c2})^2} \right] . \\
& + \frac{1}{6}(M_2 + \langle M_2 \rangle - \overline{M_2} - \overline{\overline{M_2}}) \cdot \left[\frac{3\tau_{c3}}{1 + (2\omega_1 \tau_{c3})^2} + \frac{5\tau_{c3}}{1 + (\omega_0 \tau_{c3})^2} + \frac{4\tau_{c3}}{1 + (2\omega_0 \tau_{c3})^2} \right]
\end{aligned} \tag{6.36}$$

Na rysunkach 6.2 i 6.3 są przedstawione temperaturowe zależności czasów relaksacji T_1 i $T_{1\rho}$ w przypadku istnienia w ciele stałym dwóch rodzajów ruchów termicznych.



Rys.6.3. Temperaturowe zależności czasu relaksacji $T_{1\rho}$ w przypadku istnienia w ciele stałym dwóch rodzajów ruchów termicznych

Wykresy przedstawione na rys.6.2 i rys.6.3 są otrzymane dla następujących parametrów: $M_2 = 18,47 \text{ Gs}^2$, $\langle M_2 \rangle_1 = 13 \text{ Gs}^2$, $\langle M_2 \rangle_2 = 5,54 \text{ Gs}^2$, $\langle M_2 \rangle_{12} = 3 \text{ Gs}^2$; $\omega_0 = 2\pi \cdot 60 = 376 \text{ MHz} \cdot \text{rad}$; $\tau_{c1} = 10^{-14} \cdot \exp(20,75 \text{ kJ} / \text{mol}) \text{ s}$. Dla linii ciągłej - $\tau_{c2} = 10^{-14}$.

$\exp(25,73kJ/mol)$ s; dla linii wypunktowanej - $\tau_{c2} = 10^{-14} \cdot \exp(30,7kJ/mol)$ s; dla linii kreskowanej - $\tau_{c2} = 10^{-14} \cdot \exp(35,7kJ/mol)$ s.

Z wykresów przedstawionych na rys.6.2 i 6.3 wynika, że dodatkowy, w porównaniu z przypadkiem jednego rodzaju ruchu, minimum w przypadku dwóch rodzajów ruchu w zależności temperaturowych czasów relaksacji spin-sieć w laboratoryjnym (T_1) i wirującym ($T_{1\rho}$) układach odniesienia obserwują się jawnie tylko wtedy, gdy bariery potencjalne różnych rodzajów ruchu różnią się od siebie o $\sim 10 \div 15\%$. W przeciwnym przypadku rejestruje się tylko poszerzenie szerokości krzywych $T_1(T)$ i $T_{1\rho}(T)$ w pobliżu ich minimów i te krzywe stają się asymetryczne.